Ueber messungen im absorptionss...

...

Georg Laubenthal

Ueber
Messungen im Absorptionsspektrum.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

eingereicht und mit den beigefügten Thesen vertheidigt

am 7. Dezember 1901, morgens 11 Uhr

von

Georg Laubenthal
aus Treis a. d. Mosel.

Opponenten:

Dr. des. phil. E. Scholz,
Dr. phil. W. Schuler,
Dr. phil. E. Wenzel.

Coblenz
Druck der Görres-Druckerei (Cobl. Volksztg.)
1901.

Meinen Eltern

und meinem Onkel Georg Jobes,
Hauptlehrer in Ehrenbreitstein

in Liebe und Dankbarkeit
zugeeignet.



Die Untersuchungen über die Absorption des Lichtes haben im Verhältnis zu den Erfolgen auf dem Gebiete der Emissionsspektralanalyse noch zu wenig durchgreifenden Ergebnissen geführt, obwohl sie in großer Menge sowohl an Salzen wie auch an Farbkörpern angestellt wurden. Ein Hauptmangel bei diesen Forschungen war meist die Ungenauigkeit, mit der man die Lage der Absorptionsstreifen maß. Abgesehen davon, daß zahlreiche Versuche mit Apparaten ohne Meßvorrichtung ausgeführt wurden oder nur eine willkürliche Skala zur Unterlage haben, so daß man die in der Regel durch Kurven dargestellten Ergebnisse nur in wenigen Fällen vergleichen kann, leiden auch genauere Angaben vielfach durch nicht einwandsfreie Methoden, nach denen man Lage und Verschiebung der Streifen im Spektrum zu messen suchte.

In der Absorptionsspektroskopie stellte man nun hauptsächlich Untersuchungen in der Richtung an, daß man in Bezug auf die Lichtabsorption eines Körpers von bestimmter chemischer Zusammensetzung zu erforschen suchte, ob für ihn das Spektrum etwas Konstantes und Charakteristisches sei, oder ob die Absorption unter verschiedenen Bedingungen, z. B. durch Aenderung des Aggregatzustandes erheblich variiere; ferner wurde besonders eingehend die Wirkung des Lösungsmittels auf das Absorptionsspektrum eines Stoffes untersucht und gesetzmäßige Beziehungen zwischen der Absorption der Lösung und den Eigenschaften des reinen Lösungsmittels festgestellt. Auch zur qualitativen und quantitativen Analyse wurden die Erscheinungen der Lichtabsorption verwandt, doch hauptsächlich nur zur Untersuchung auf

organische Substanzen, insbesondere auf Farbstoffe. Die bedeutendsten und umfangreichsten Versuche in dieser Richtung sind von H. W. Vogel angestellt, deren Resultate er in seiner praktischen Spektralanalyse irdischer Stoffe zusammenstellt. Da die anorganischen Substanzen mit wenigen Ausnahmen keine zur Analyse verwendbaren Spektra liefern, so suchte man zu diesem Zwecke dieselben mit geeigneten Farbstoffen in Verbindung zu bringen, und es zeigte sich, daß diese sogenannten Farblacke teilweise charakteristische Spektra haben. Eine solche Reaktion, mittels der man ein Salz in Verbindung mit einem Farbstoff spektroskopisch untersuchen kann, wird angegeben auf Magnesia mittels Alkannatinktur von F. v. Lepel [1]) und auf Aluminium mittels Blauholzfarbstoff von H. W. Vogel. [2])

Diese Untersuchungen setzte neuerdings J. Formánek in der Absicht fort, auf einfache Art, analog wie man Metallsalze spektroskopisch mittels der Gasflammen untersucht, dieselben auch durch Absorptionsspektralanalyse systematisch nachzuweisen. [3]) Durch wiederholte Versuche mit verschiedenen Farbstoffen findet er, daß gerade Alkannatinktur in vielen Fällen ein vorzügliches Mittel zur spektralanalytischen Untersuchung der Mineralsalze bietet. Da die Erscheinungen der Absorption von konstitutiven Eigenschaften der Stoffe abhängen, Verbindungen von ähnlicher Konstitution ähnliche Spektra haben, und regelmäßige Aenderungen jener ähnliche Aenderungen bei diesen bedingen, so kann man auch hinsichtlich der Absorptionsspektra der Elemente innerhalb der Gruppen des periodischen Systems ähnliche Gesetzmäßigkeiten erwarten, wie sie von Kayser und Runge für die Emissionsspektra gefunden wurden. Im Verfolge seiner Untersuchungen fand denn auch Formánek thatsächlich, daß bei den Alkalien und alkalischen Erden eine Beziehung zwischen Absorption

---

[1]) Chem. Ber. XIII. 1. p. 763. 1880.

[2]) Spektralanalyse I. Teil. p. 201. 1889.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie. XXXIX. Jahrg. 7. Heft.

und Atomgewicht bestehe, derart nämlich, daß mit wachsendem Atomgewicht das Dunkelheitsmaximum der Streifen nach dem roten Ende des Spektrums hinrückt. Am Schluß seiner Mitteilungen giebt Formánek eine Tabelle, in der er die untersuchten Metallsalze nach dem periodischen System ordnet und zeigt, daß sich auch hier dieselben Gruppen bilden, welche Kayser und Runge auf Grund ihrer Arbeiten über die homologen Linien der Emissionsspektra aufgestellt haben. Damit hat Formánek, ganz abgesehen davon, ob sich seine Reaktionen zur chemischen Analyse verwerten lassen oder nicht, eine Methode angegeben, gesetzmäßige Beziehungen zwischen dem Absorptionsspektrum und der Konstitution der Elemente in den einzelnen Gruppen und der Gruppen untereinander zu untersuchen.

Um zu entscheiden, ob in der Verschiebung der Streifen entsprechend dem wachsenden Atomgewicht nur eine gewisse Periodizität obwalte, oder aber ob es möglich sei, diese Beziehung näher etwa durch eine Gleichung zu formulieren, so daß es möglich wäre, aus der Lage der correspondierenden Absorptionsstreifen das Atomgewicht des einen oder andern Metalls zu berechnen, habe ich Formáneks Versuche für die beiden ersten Gruppen des Mendelejeff'schen Systems wiederholt. Gleichzeitig war ich bestrebt, einen Ueberblick über die Methoden, die zu Messungen im Absorptionsspektrum angewandt wurden, zu erhalten und deren Verwendbarkeit zu erproben. Da hierin, wie eingangs bemerkt, vielfach große Ungenauigkeit, besonders aber ein sehr störender Mangel an Einheitlichkeit herrscht, werde ich versuchen, so weit mir die Litteratur zugänglich war, eine zusammenstellende Kritik der Methoden, welche zur Messung von Lage und Verschiebung der Absorptionsstreifen dienten, zu geben, um dann in einem zweiten Teil der Arbeit meine Untersuchungen mit Alkannatinktur zu besprechen.

In den ältesten Arbeiten über Absorption des Lichtes wird die Lage der Streifen meist nur in Bezug auf Fraunhofer'sche Linien angegeben. Gewöhnlich wurde mit Sonnen-

licht gearbeitet, so daß man außer den Absorptionsstreifen auch die Frauenhofer'schen Linien im Spektrum sah, und man hatte denn, wie P. Harting [1]) in einer Arbeit über das Absorptionsspektrum von Chlorophyll aus dem Jahre 1855 bemerkt, den Vorteil, daß man die Grenzen der Absorptionsstreifen nach den wahrnehmbaren Frauenhofer'schen Linien mit größter Sicherheit bestimmen konnte. So finden sich längere Zeit besonders die Streifen des Chlorophylls in der einschlägigen sehr großen Litteratur nur mit Rücksicht auf die Frauenhofer'schen Linien angegeben, so daß man etwa sagt „der Streif zwischen D und E". [2]) Andere Arbeiten haben eine ganz willkürliche Skala zur Grundlage; so teilt z. B. J. S. Schönn [3]) in einer Arbeit über das Absorptionsspektrum des Wassers die Entfernung von bekannten Linien im Spektrum etwa der Lithium- und Thalliumlinie in eine Anzahl Teile und giebt dann an, bei welchen Teilstrichen der Absorptionsstreifen liegt, so daß man sich also von der Lage desselben nur eine sehr ungenaue Vorstellung machen kann. In einer späteren Arbeit aus dem Jahre 1878 giebt derselbe Autor [4]) zu Beginn seiner Mitteilungen eine Skala an, in der die Lithiumlinie auf 80,8, die Natriumlinie auf 100 und die Thalliumlinie auf 118,4 fällt, und macht dann darnach seine Angaben, wobei er dann noch wohl um die Angabe etwas bestimmter zu machen, die in der Nähe des betreffenden Streifens gelegene Sonnenlinie erwähnt. Schließlich hat man dann den Messungen wenigstens eine bestimmte, die sogenannte Bunsen'sche Skala mit der Natriumlinie auf Teilstrich 50 zu Grunde gelegt. Nachdem so nur wenige ältere Arbeiten die Angaben in Wellenlängen enthalten, haben erst in neuerer Zeit die Physiker sich in diesem Punkte wenigstens größerer

[1]) Pogg. Ann. 96. p. 544.

[2]) Dass. p. 546.

[3]) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. VIII.

[4]) Wied. Ann. 6. p. 267.

Genauigkeit beflissen, und man findet jetzt durchgehends alle Messungen, wenn sie auch mit einer Skala gemacht sind, in Wellenlängen verzeichnet.

Es fragt sich nun, was soll man zur Bestimmung der Lage eines Absorptionsstreifens im Spektrum messen. Ich finde diesbezüglich besonders vier Ansichten vertreten. Abgesehen von vielen Arbeiten, die nur allgemeine Angaben bringen, sind in einem großen Teile der Veröffentlichungen zur Bestimmung der Lage der Streifen die Ränder derselben verzeichnet. Da die Breite der Streifen von der Konzentration und der Schichtdicke der untersuchten Substanzen abhängig ist, so ist bei dieser Methode eine Angabe über beide unerläßlich, obwohl sie vielfach nicht zu finden ist. Sind Schichtdicke und Konzentration genau gemessen und verzeichnet, so ist die Lage des Streifens durch Angabe der Wellenlängen seiner Ränder genau bestimmt; in dieser Beziehung bietet z. B. eine Arbeit von E. Koch [1]) über die Beziehungen der optischen Eigenschaften zur Konstitution der Verbindungen, in der die Streifen in der erwähnten Weise bestimmt sind, hinlängliche Genauigkeit. Andere Forscher wieder haben die Mitte des Streifens gemessen, wohl meistens weil sie glauben, daß dieselbe für die Lage des Streifens charakteristisch sei, eine Ansicht, auf die ich weiter unten zurückkommen werde. F. Claes [2]) macht in einer Arbeit über die Veränderlichkeit der Lage der Absorptionsstreifen seine Messungen nach dieser Methode. Er ist auch einer der wenigen, die zu ihren Versuchen ein Gitter verwenden. Ein Fadenkreuz stellt er direkt auf die Mitte des Streifens ein, sagt jedoch selbst, daß dies sehr schwierig sei und das Auge nur langsam darin einige Fertigkeit erlange. [3]) Meistens hat man denn auch aus diesem Grunde die Mitte des Streifens aus den Messungen der Ränder berechnet und

[1]) Wied. Ann. 32. p. 167.
[2]) Wied. Ann. 3. p. 389.
[3]) Vergl. A. Kundt. Wied. Ann. 4. p. 36.

giebt beides an, wie z. B. K. Olscewski [1]) es thut in einer Arbeit über das Spektrum des flüssigen Sauerstoffs und der verflüssigten Luft. Vereinzelt finde ich eine Ansicht in einer Arbeit über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution der Verbindungen von M. Schütze [2]) vertreten. Er schlägt vor als Maß der Absorption die Wellenlänge anzugeben, bei der die Absorption eine bestimmte Intensität erreicht hat. Alle derartigen Untersuchungen sollten dann ausgeführt werden mit einfachen Spektroskopen mit geteiltem Spalt, dessen beide unbewegliche Hälften ein bei allen Apparaten konstantes Breiteverhältnis besitzen. Dann sollten äquimolekulare Lösungen in einem Schulz'schen Absorptionsgefäß vor den Spalt gebracht und das Okularrohr solange gedreht werden, bis die von den fest angebrachten Okularblenden abgegrenzten beiden Spektralbezirke dieselbe Intensität zeigen. Da irgend eine beliebige Stelle in einem Absorptionsstreifen für die Lage desselben absolut nicht charakteristisch ist, so ist diese Methode, selbst wenn stets mit genau bestimmter Konzentration und Schichtdicke gearbeitet würde, nicht verwendbar. Vielmehr wird man stets genötigt sein, wie es auch die meisten Forscher jetzt thun, das Maximum der Absorption im Streifen zu fixieren. Denn nur dieses ist für eine Verbindung charakteristisch. [3]) Die Mitte der Streifen ist schon deshalb kein Charakteristikum, weil dieselben vielfach nicht symetrisch sind. Mit Aenderungen der Konzentration oder Schichtdicke verschiebt sich dieselbe, da in vielen Fällen bei gesteigerter oder verringerter Konzentration der Streifen nicht nach beiden Seiten gleichmäßig breiter oder schmäler wird, sondern oft die Verbreiterung nur nach einer Seite erfolgt. [4]) Konstant ist immer das Maximum der Absorption, und deshalb muß dieses stets

---

[1]) Wied. Ann. 33. p. 570.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 9. p. 109.

[3]) G. Krüß u. S. Oeconomides. Chem. Ber. XVI. 2. p. 2054.

[4]) Lippich: Ueber die Lichtabsorption in Flüssigkeiten. Inst. 1876. 245. Wien. Ber. 1876.

gemessen und seine Wellenlängen angegeben werden. Die Methoden, welche hierzu verwandt werden, sollen im Folgenden eingehender besprochen werden.

Zunächst will ich Messungen im sichtbaren Spektrum behandeln und dann im zweiten Teile Untersuchungsmethoden im Ultraviolett und Infrarot erwähnen. Grundsätzlich ist zwischen vier verschiedenen Arten der Beobachtung zu unterscheiden. Die erste ist derart, daß man nach Augenmaß auf das Dunkelheitsmaximum einstellt, oder dasselbe aus ebenso gemachten Hülfseinstellungen berechnet, die zweite ist die photometrische, die dritte die photographische und die vierte endlich beruht darauf, daß die Intensität der Absorption durch die Wärmestrahlung in dem betreffenden Spektralbezirk gemessen wird.

Einstellung des Fadenkreuzes auf das Dunkelheitsmaximum. Die einfachste Methode, das Dunkelheitsmaximum zu bestimmen, ist wohl die, daß man einen im Okularrohr parallel zum Spaltbild angebrachten Kokonfaden oder das Fadenkreuz auf dasselbe einstellt. Gewöhnlich werden dann mehrere solcher Einstellungen gemacht und zwar abwechselnd von beiden Enden des Streifens aus,[1]) und aus diesen Bobachtungen nimmt man dann das Mittel. Zu solcher Messung muß das Auge durch Untersuchungen geübt sein, da es sich nur langsam daran gewöhnt, ähnlich wie bei Arbeiten mit dem Spektrophotometer solch geringe Helligkeitsunterschiede zu erkennen. Auch ist die Fehlergrenze bei diesen Einstellungen sehr variabal je nach der Breite, Schärfe, Schwärze und besonders Lage des Streifens; sie wird im blauen Teil des Spektrums am größten sein. Immerhin ist diese einfache Methode sehr verwendbar, wenn es sich nicht um unbedingt genaue Messungen handelt. Soll z. B. untersucht werden, ob sich ein Streifen etwa durch den Einfluß verschiedener Lösungsmittel verschiebt, so wird in

[1]) vergl. F. Stenger. Wied. Ann. 28. p. 221 und A. Kundt. Wied. Ann. 4. p. 37.

vielen Fällen die Verschiebung so groß sein, daß sie durch die einfache Einstellung auf das Lichtminimum erkannt wird, wenn nicht die Natur der Untersuchungen eine genaue Angabe über die Größe der Verschiebungen erforderlich macht.

Auch Formánek hat seine Versuche ausschließlich auf diese Weise ausgeführt. Einen ungefähren Ueberblick über die Genauigkeit, welche sich so erreichen läßt, wird ein Vergleich der von ihm erhaltenen Werte mit den von mir auf dieselbe Weise gewonnenen, gewähren. Formánek beobachtet mit Prisma von geringer Dispersion; seine Skala hatte er auf Wellenlängen tariert, und die angegebenen Werte sind also durch Interpolation gewonnen. Meine Untersuchungen sind mittels eines Rowland'schen Konkavgitters am großen Meyerstein'schen Spektrometer ausgeführt. Die Art und Weise der Ausführung der Versuche war dieselbe und wird später eingehender besprochen werden. In der folgenden Tabelle sind die beiderseits erhaltenen Werte für die drei Streifen I. II. und III., welche die Elemente der zweiten Gruppe des Mendelejeff'schen Systems zeigten, angegeben und die Unterschiede der von beiden Beobachtern erhaltenen Zahlen in A E berechnet.

	Formánek			Eigene Beobachtung			Unterschied gegen Formánek		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.	I.	II.	III.
Be	5820	5385	5008	5822	5387	5006	+2	+ 2	− 2
Mg	6063	5614	5213	6074	5617	5213	+11	+ 3	0
Ca	6147	5682	5276	6160	5692	5278	+13	+10	+ 2
Sr	6223	5745	5339	6236	5764	5365	+13	+19	+26
Ba	6278	5800	5395	6304	5829	5421	+26	+29	+26

Je undeutlicher und verwaschener die Streifen werden, desto größer wird die Abweichung in beiden Angaben, wie sie denn bei Strontium und Barium, wo die Streifen am wenigsten scharf sind, am stärksten ist.

Methode von Krüß. Eine eigene Methode zur Bestimmung des Dunkelheitsmaximums benutzte G. Krüß,[1]) und ich finde dieselbe von Dr. Landauer in Braunschweig im Handwörterbuch der Chemie [2]) zur allgemeinen Anwendung empfohlen. Die Lösungen werden allmählich so weit verdünnt, bis das Spektrum den immer schmäler werdenden Streifen nicht mehr erkennen ließ und bei jedesmaliger Verdünnung die Grenzen des Streifens gemessen. Auf diese Weise wurden je zwei Werte erhalten, welche bei wachsender Verdünnung der Flüssigkeit sich einander schließlich bis auf ein Geringes näherten und hierdurch zwei sehr nahe nebeneinander liegende Stellen im Spektrum bestimmt, zwischen denen sich das Helligkeitsminimum befand. In früheren Untersuchungen berechnete G. Krüß das Dunkelheitsmaximum als das arithmetische Mittel aus den für die beiden schließlich erhaltenen Grenzen gefundenen Wellenlängen [3]), wozu er berechtigt sei, da er nach quantitativen Messungen, wohl durch Bestimmung der Extinktionskoefficienten gefunden habe, daß die Absorption im Spektrum seiner Lösungen in nächster Nähe des Helligkeitsminimums eine fast symmetrische sei. Später [4]) hat Krüß unter Anwendung der verdünntesten Lösung, in deren Spektrum der betreffende Absorptionsstreifen noch eben sichbar war, mit dem Fadenkreuz auf das Dunkelheitsmaximum wiederholt eingestellt und die Richtigkeit des erhaltenen Wertes für dasselbe kontrolliert durch Vergleich mit den Werten, welche für die Grenzen des Streifens bei verschiedenen Konzentrationen der Flüssigkeit sich ergeben hatten. Hierbei nahm er darauf Rücksicht, ob der Streifen symmetrisch oder unsymmetrisch war, was leicht aus den, bei verschiedenen Konzentrationen für die Grenzen erhaltenen Werten ersichtlich war. Diese Methode finde ich in ähnlicher

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. II. p. 314 und Chem. Ber. XVI. 2. p. 2054.

[2]) Bd. VI. Lieferung. 11. p. 955.

[3]) Chem. Ber. XVI. 2. und XVIII 2. p. 1426.

[4]) vergl. Zeitschr. f. phys. Chem. II.

Weise von A. Freiherr von Hübl [1]) in Wien angewendet. Er bestimmt das Absorptionsmaximum, indem er aus der Ausdehnung des Streifens bei verschiedenen Konzentrationen das Mittel nimmt. Nähere Angaben macht er nicht. Ich werde unten darauf zurückkommen.

Die Krüß'sche Methode ist sehr berechtigt, da bei stets infolge von verringerter Konzentration schwächer werdenden Absorptionsstreifen das Dunkelheitsmaximum zuletzt verschwinden wird. Auch wird sie unzweifelhaft sehr genaue Werte liefern, zumal wenn die Ränder gut bestimmbar sind, und man bei den Versuchen darauf achtet, daß dieselben nicht variabel werden bei derselben Substanz und Konzentration, was z. B. möglich wäre durch Veränderung der Intensität des benutzten Lichtes. Die Grenzen werden in der Regel so bestimmt, daß man einen im Okularrohr befestigten Kokonfaden gegen dieselben vorschiebt, bis er eben verschwindet. [2])

Ich habe versucht, diese Methode zu benutzen und zwar einmal so, daß ich wie v. Hübl mit dem Spektralapparat die Ränder bei stets gleichmäßig verringerter Konzentration bestimmte und dann das Mittel aus den so erhaltenen Grenzwerten nahm. Sodann trug ich als Abscissen die erhaltenen Mittelwerte und als Ordinaten die Konzentration ein. Die so erhaltene Kurve war anscheinend eine gerade Linie und ergab für die Konzentration Null mit dem von Formánek bestimmten Werte für das Dunkelheitsmaximum des betreffenden Streifens gute Uebereinstimmung. Bemerkt sei noch, daß die beobachteten Streifen unsymmetrisch waren, und sich die Ränder natürlich nicht beiderseits gleichmäßig änderten, sondern der Rand, nach dem hin das Lichtminimum lag, sehr viel langsamer nach innen rückte bei Verminderung der Konzentration, als der andere in der Regel auch etwas

[1]) Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik. 1898. p. 56.

[2]) Lubarch. Wied. Ann. 6 p. 259. und F. Stenger. Wied. Ann. 28.

undeutlichere. Eingehendere Messungen habe ich jedoch auf diese Weise nicht gemacht, sondern später dieselbe Methode mit dem Photometer versucht.

Auf der einen Seite des Dunkelheitsmaximums stellte ich für die abgeblendeten übereinander liegenden Spektralbezirke Lichtgleichheit her, natürlich so, daß ich aus etwa zehn Einstellungen das Mittel nahm, dann bewegte ich das Beobachtungsrohr so weit, bis ich auf der anderen Seite desselben bei gleicher Einstellung wieder Lichtgleichheit hatte. Die entsprechenden beiderseitigen Skalenteile wurden abgelesen und das arithmetische Mittel daraus genommen. Solcher Messungen machte ich bei jedem Streifen etwa sieben, indem ich von den Rändern aus nach innen vorrückte. Die erhaltenen Mittel in Skalenteilen für die Hauptstreifen von Be Mg Ca seien hier angegeben:

Einstellung	Be	Mg	Ca
I.	154,5	189,5	198
II.	159	191,5	200,5
III.	160,5	192	201
IV.	161,5	192,5	202
V.	161,5	194	203
VI.	161,5	194	203
VII	161,5	194	203
VIII.			203

Nach diesen Messungen nimmt also in der Nähe des Absorptionsmaximums die Intensität des Streifens gleichmäßig ab, oder der Unterschied wird so gering, daß die Beobachtungsfehler größer waren, als daß ich ihn messen konnte. Den Skalenteilen 161,5—194—203 entsprechen die Wellenlängen 5820—6085—6165; für die entsprechenden Dunkelheitsmaxima hatte ich gefunden 5824—6073—6165. Die ziemlich gute Uebereinstimmung in den Zahlen zeigt, daß sich wohl auch auf diese Weise das Lichtminimum bestimmen ließe, doch muß ich bemerken, daß bei mehr verwaschenen Streifen wie bei denen des Sr und Ba, wo das

Maximum der Absorption nur wenig sich abhebt, meine Einstellungen sehr ungenau wurden, und ich also diese Methode nur für einigermaßen deutliche Streifen empfehlen kann. Immerhin muß auch das Auge photometrische Arbeiten gewohnt sein, sollen nicht die Messungen besonders in der Nähe des Lichtminimums allzu ungenau werden. Ich machte diese Beobachtungen mit einem unten beschriebenen Gitter.

Methode von A. Hodgkinson. Endlich will ich noch eine von A. Hodgkinson in einer Arbeit „Absorptionspektra and a method for their more accurate determiniation"[1]) angegebene Methode zur Messung des Maximums der Absorption erwähnen. Hodgkinson bringt vor den Spalt ein prismatisches Absorptionsgefäß, wie es bereits Gladstone zur Untersuchung der Absorption verschiedener Schichtdicken derselben Lösung anwandte,[2]) so daß er also die Flüssigkeit gleichzeitig in verschiedener Dicke beobachtet, und der Streifen folglich nach einer Seite schmäler wird. Die Ränder des Streifens verlängert er sodann, bis sie sich schneiden. Zieht er durch diesen Schnittpunkt die Parallele zum Spaltbild, so trifft er im Streifen das Dunkelheitsmaximum. Zu dem Zwecke konstruiert er im Okular eine besondere Platte, die gestattet, Fäden an das Absorptionsband, gleichsam als Tangenten, zu legen und einen Faden auf den Durchschnitt einzustellen. Diese Methode läßt keine genaueren Resultate erwarten, als wenn man direkt auf das Maximum der Absorption einstellt, da die beiden Einstellungen auf die gekrümmten Ränder des Streifens wohl ziemlich große Beobachtungsfehler nach sich ziehen; immerhin mag sie mit dem betreffenden Apparate ziemlich bequem ausführbar und deshalb eine angenehme Kontrolle sein.

[1]) Mem. and Proc. of the Manchester Lit. a. Phil. Soc. (4) 3 p. 223. 1890.

[2]) vergl. Rosenstiehl. Compt. Rend. 88. 1879. und Harting. Pogg. Ann. 96. p. 545.

Photometrische Methode. Bei weitem die meisten und eingehendsten Untersuchungen im Absorptionsspektrum sind mit dem Spektrophotometer ausgeführt worden. Man bediente sich der verschiedensten Konstruktionen desselben, insbesondere der von Vierordt und von Glan angegebenen, deren Theorie und Handhabung in zahlreichen Abhandlungen besprochen wird. [1]) Die photometrische Methode läßt bei geschickter Handhabung des Apparates, guter Uebung des Auges und thunlichster Vermeidung der Fehlerquellen die größte Genauigkeit erwarten. Vor allem aber hat sie auch noch den Vorzug, daß der Beobachter durch Bestimmung der Extinktionsindices eine genaue Vorstellung von der Größe und dem Verlaufe der Absorption des Lichtes, sowohl im ganzen Spekrum als auch in jedem einzelnen Streifen erhält. In der Litteratur sind die Eigenthümlichkeiten und besonders die Nachteile der einzelnen Spektrophotometer ausführlich besprochen, so z. B. für den Glan'schen Apparat von Ketteler und Pulfrich [2]). Da sich das Prinzip auf dem Vierordts Apparat fußt, nämlich die Intensitäten durch das Verhältnis der Spaltbreiten zu messen, nicht einwandsfrei gezeigt hat, so bedient man sich in neueren Arbeiten besonders des Glan'schen Apparates, dessen Handhabung wohl auch bequemer und einfacher ist. Die Art und Weise der Beobachtung mit diesem Apparat werde ich im zweiten Teile meiner Arbeit besprechen.

Photographische Methoden. In neuerer Zeit hat die Methode der photographischen Beobachtung in allen exakten Wissenschaften Eingang gefunden und ist in der That von überraschend großem Erfolge begleitet gewesen. Daß

[1]) vergl. Vierordt: Die Anwendung des Spektralapparates zur Messung des farbigen Lichtes. Tübingen. 1871. Die Anwendung zur Photometrie der Absorptionsspektra. Tübingen. 1873. Die Anwendung in der quantitativen Analyse. Tübingen. 1876 und Wied. Ann. 3. p. 357. 1878. Glan: Wied. Ann. 1. p. 351. 1877 und 3. p. 54. Ketteler und Pulfrich: Wied. Ann. 15. p. 338.

[2]) Wied. Ann. 15. p. 343.

sie für die Spektralanalyse von größter Wichtigkeit ist, erhellt schon daraus, daß man mit der Platte das Spektrum zwischen etwa 10000 und 1000 A E beobachten kann, während dies dem Auge nur zwischen 7000 und 4000 also nicht einmal einem Drittel des photographisch zugänglichen Teiles möglich ist.[1]) Ein großer Vorzug der photographischen Beobachtung ist vor allem die Objektivität, insofern dieselbe nicht durch Voreingenommenheit und Phantasie beeinflußt werden kann. Die Platte giebt nur das wieder, was wirklich vorhanden ist, und hinterläßt in jedem Augenblick von dem Geschehenen ein dauerndes Dokument. Ein weiterer Vorteil der photographischen Methode ist der, daß man die Messung nicht im Augenblick des Experimentes machen muß, sondern dies später in aller Muße und seelischer Ruhe, die oft durch wichtige Experimente gestört wird, ohne durch unbequeme Körperstellung, schlechte Beleuchtung oder dergl. behindert zu sein, thun kann.[2]) Außer diesen und vielen andern Vorzügen wäre besonders noch zu erwähnen, daß die Platte empfindlicher ist als das Auge, also genauere Messungen auf diesem Wege möglich sind. Anfänglich war man nur in der Lage, den blauen violetten und ultravioletten Teil des Spektrums zu photographieren, da auf die Silbersalze nur Strahlen von kürzeren Wellenlängen wirken. Durch Zusatz von entsprechenden Farbstoffen ist es jedoch jetzt gelungen, auch für größere Wellenlängen lichtempfindliche Platten herzustellen.

Jede Platte hat nun ein Empfindlichkeitsmaximum für irgend einen Spektralbezirk, wie dies auch für das Auge der Fall ist im Grün. Die Folge davon ist, daß sowohl die Beobachtungen mit der Platte, als auch mit dem Auge, wenn sie nicht gerade in diesem Spektralbezirke stattfinden, mehr oder weniger ungenau sind, und man eigentlich

[1]) Kayser: Spektroskopie I. p. 640.

[2]) vergl. J. Scheiner: Archiv für wissenschaftliche Photographie. 1899. Heft 1. p. 8.

jedesmal mit einem bestimmten Faktor multiplizieren oder dividieren müßte. Auch die für einen ganz bestimmten Teil des Spektrums empfindlich gemachten Platten haben diesen Fehler, da das Absorptionsmaximum des Farbstoffes, der hierzu benutzt wurde, nicht mit dem Empfindlichkeitsmaximum der Platte zusammen fällt. [1]) In der Absorptionsspektralanalyse würde dieser Umstand bei der photographischen Methode sehr wohl zu berücksichtigen sein, besonders, wenn man dieselbe nicht im Ultravioletten Teile anwendet, wo die Abnahme der Empfindlichkeit eine ganz langsame und kontinuierliche ist und deshalb nur wenig schadet. Photographiert man jedoch Strahlen von größerer Wellenlänge, so ist der Abfall vom Empfindlichkeitsmaximum sehr schnell und die Intensität wird deshalb fehlerhaft wiedergegeben. Da ferner Abney nachgewiesen hat, daß das Bunsen-Roscoe'sche Schwärzungsgesetz nicht in vollem Umfang gültig ist, [2]) so kommt auch die Expositionsdauer in Betracht, und der Umstand, daß geringe Intensitäten relativ zu schwache Schwärzungen ergeben, bedingt eine neue Fehlerquelle.

Methode von E. Vogel. In einer Arbeit über die Lage der Absorptionsstreifen und Lichtempfindlichkeit organischer Farbstoffe hat E. Vogel [3]) die photographische Methode zur Bestimmung des Maximums der Absorption, wie er sagt, mit gutem Erfolge angewandt. Er arbeitet mit einem von der Firma Schmidt und Haensch in Berlin bezogenen, dem photochemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule daselbst gehörigen Spektrographen. Als Lichtquelle benutzt er die Sonne und photographiert, um die Wellenlängen der Dunkelheitsmaxima der Absorptionsstreifen bestimmen zu können, nach Entfernung der vor dem Spalt aufgestellten Lösung auf derselben Platte neben dem Ab-

[1]) vergl. J. B. Messerschmidt. Wied. Ann. 25. p. 655 und J. J. Acworth. Wied. Ann. 42. p. 371.

[2]) Proc. Roy. Soc. 54. p. 143—147. 1893.

[3]) Wied. Ann. 43. p. 449.

sorptionsspektrum das Sonnenspektrum. Vogel sagt, daß sich bei normaler Expositionsdauer und richtiger Entwickelung der Platten die Dunkelheitsmaxima der Absorptionsstreifen mit großer Genauigkeit erkennen und aus dem unmittelbar daneben befindlichen Sonnenspektrum die Wellenlängen derselben leicht ablesen ließen. Durch vergleichende Versuche hat sich E. Vogel des weiteren davon überzeugt, daß die photographische Beobachtung der Okularbeobachtung entschieden überlegen ist und bei wiederholter Beobachtung viel übereinstimmendere Resultate giebt. Selbst spektroskopisch gänzlich Ungeübte, denen er seine Platten in die Hand gab, gaben das Absorptionsmaximum fast stets an derselben Stelle an. [1])

Photographische Methode im Ultraviolett angewandt. Vor allem hat man die Photographie zur Untersuchung der Absorption im Ultraviolett benutzt. Bruno Donath [2]) wirft den zwischen zwei Cadmiumspitzen überspringenden Funken durch eine Linse auf den Spalt und photographiert zunächst das Cadmiumspectrum und dann das durch die zu untersuchende Flüssigkeit gegangene Licht. Aus bekannten Linien des Cd berechnet er dann die Absorption und durch Verändern der Dicke der Flüssigkeitsschicht von 1—8 mm und Verdünnen der Lösung gewinnt er, wie er sagt, einen Ueberblick über die Lage der Maxima und Minima der Absorption.

Methode von B. Glatzel. In einer Arbeit über die Bestimmung von Absorptionskoefficienten im ultravioletten Spektralgebiete versucht B. Glatzel [3]) die Methode des Vierordt'schen Doppelspaltes für die Bestimmung von Absorptionskoefficienten im ultravioletten Spektralgebiete umzuformen. Die zu untersuchende Substanz bringt er vor die eine Hälfte des Spaltes und photographiert zunächst bei

---

[1]) l. c. p. 453.

[2]) Inaug.-Diss. München. 1896.

[3]) Phys. Zeitschr. I. Jahrg. Nr. 26.

gleicher Spaltbreite gleichzeitig das absorbierte und nicht-absorbierte Spektrum. Photometrisch wird dann das Schwärzungsverhältnis gemessen und so angenähert der Absorptionskoefficient für eine Anzahl Wellenlängen ermittelt, wodurch er ein ungefähres quantitatives Bild von dem Verlauf der Absorptionskurve und der Lage der Maxima und Minima erhält. Sodann wird das Beobachtungsfernrohr des Spektralapparates nacheinander auf die einzelnen Spektralbereiche, für welche die Absorptionskoefficienten bestimmt werden sollen, eingestellt und an der Hand der ersten Bestimmung das Verhältnis der Spaltbreiten des Doppelspaltes so variiert, daß er für irgend eine Stelle innerhalb des eingestellten Spektralbezirkes auf der Platte Gleichheit der Schwärzungen erhält. Glatzel benutzt als Lichtquelle den elektrischen Flammenbogen, nachdem er gefunden hat, daß derselbe etwa bis zur Wellenlänge 230 $\mu\mu$ einen hinreichend kräftigen kontinuierlichen Hintergrund besitzt und berechnet die Wellenlängen einer Aichungskurve für den benutzten Apparat. Die Gleichheitsstelle der Schwärzungen sucht er nach einer eigenen sehr einfachen photometrischen Methode und berechnet für die betreffenden Wellenlängen die Absorptionskoefficienten, aus dem Verhältnis der Spaltbreiten und der Dicke der absorbierenden Schicht; damit erhält er das Maximum der Absorption im ganzen Spektralgebiete wie im einzelnen Streifen.

Methode von Hartley. Endlich ist noch eine photographische Methode von Hartley[1]) zur Bestimmung des Dunkelheitsmaximums zu erwähnen. Bei stets regelmäßiger Abnahme der Konzentration werden eine Reihe von Aufnahmen des Streifens untereinander gemacht und so eine Absorptionskurve erhalten, welche das Lichtminimum sehr gut erkennen läßt. In derselben Weise photographieren

[1]) Phil. Trans. 170. p. 257. 1879 und Journal of the Chemical Society X. p. 84.

auch Liveing und Dewar[1]) in einer Arbeit „Note on the Absorption of Ultra-violet Rays by various Substances.

Methoden im Infrarot. Auch im Infrarot hat man sich zur Messung von Absorptionsstreifen der Photographie bedient. Diese Methode, die sogenannte phosphorophotographische, ist von Becquerel[2]) und Lommel[3]) angegeben.

Meist bediente man sich jedoch in diesem Spektralgebiete anderer Methoden. Ich erwähne zunächst die bolometrische, die ich von Aschkinaß[4]) in einer Arbeit über das Absorptionsspektrum des Wassers angewendet finde. Er mißt den Intensitätsverlust des Lichtes nach Einschaltung des Absorptionsgefäßes durch die Galvanometerausschläge und berechnet daraus die Werte für die prozentische Absorption. In der so aufgestellten Reihe sind die Maxima der Streifen durch die größte prozentische Absorption gekennzeichnet.

Einer ähnlichen Methode bediente sich Captain Abney[5]) in einer Arbeit: Absorption spectra Thermograms. In der Absicht, passende Strahlenfilter zu finden, um bei den übereinandergreifenden Gitterspektren diejenigen der sichtbaren Strahlen auszuschließen, untersucht er die Absorptionsspektra einiger Substanzen mittels einer Thermosäule, die er an Stelle des Fadenkreuzes anbrachte.

Eine dritte derartige Methode finde ich endlich von Luigi Puccianti[6]) in einer Arbeit über die Absorptionsspektra der Kohlenstoffe im Ultarot beschrieben. Die Strahlen der elektrischen Glühlampe werden auf dem Spalte eines Spiegelspektrometers vereinigt; das Spektrometer sondert aus

---

[1]) Proc. Roy. Soc. XXXV. 71—74.
[2]) Ann. chem. phys. (3) 6. p. 314. 22. p. 284.
[3]) Wied. Ann. 20. p. 847. 40. p. 681—690.
[4]) Wied. Ann. 55. p. 401.
[5]) Proc. of the Roy. Soc. XXXVIII. 77—83.
[6]) Phys. Zeitschr. I. Jahrg. Nr. 4.

der Gesammtstrahlung die zu untersuchende monochromatische Strahlengattung ab. Diese passiert dann das Absorptionsgefäß und fällt auf ein Torsionsradiometer, das ihre Intensität mißt. Die Resultate stellt Luigi Puccianti graphisch dar, und die Dunkelheits-Maxima sind auf diese Weise sehr genau zu bestimmen.

Indem ich nun auf die von mir ausgeführten Untersuchungen über das Absorptionsspektrum der Farblacke komme, will ich zunächst die mit dem Spektrometer gemachten Beobachtungen und die betreffenden Reaktionen beschreiben, um dann die photometrischen Messungen und insbesondere die Elemente der zweiten Mendelejeff'schen Gruppe A zu besprechen.

Spektralapparat. Der Apparat, welcher mir zu den Messungen im Absorptionsspektrum diente, war ein großes Meyerstein'sches Spektrometer, das durch zwei Mikroskope die Ablesungen bis auf Sekunden genau zu machen gestattete. Das Spektrum wurde durch ein Rowland'sches Konkavgitter mit 568 Linien auf 1 mm entworfen.

H. W. Vogel macht in seiner Spektralanalyse [1]) die Bemerkung, alle, welche glaubten, in der Absorptionsspektralanalyse durch ein Instrument von großer Dispersion mehr ausrichten zu können als durch ein solches mit kleiner, seien im Irrtum. Thatsächlich sind denn auch mit wenigen Ausnahmen nur Beobachtungen an Apparaten mit kleiner Dispersion ausgeführt worden. Fast alle Forscher benutzten Prismen zur Erzeugung des Spektrums und nur sehr selten hat man mit Gitter gearbeitet, wie ich bereits oben erwähnte. [2]) Formánek bedauerte [3]), daß ihm für seine Beobachtungen kein Gitterspektroskop zur Verfügung stand; er scheint also erkannt zu haben, daß sich die Untersuchungen der Farblacke

[1]) Bd. I. 1889. p. 62.

[2]) F. Claes: Wied. Ann. 3. p. 389. vergl. auch O. Hesse: Wied. Ann. II. p. 883.

[3]) l. c. p. 686.

sehr wohl auch bei größerer Dispersion ausführen ließen, obwohl er im ersten Teile seiner Mitteilungen [1]) gleich Vogel die Bemerkung macht, daß Spektroskope mit einer größeren Dispersion zur Absorptionsspektralanalyse nicht geeignet seien, und er deshalb einen Apparat mit Flintglasprisma von beiläufig 60° empfiehlt.

Nachdem ich anfangs zu meinen Versuchen ein geradsichtiges Spektroskop von Hofmann mit verhältnismäßig schon ziemlich großer Dispersion benutzt hatte, ging ich bald dazu über, das Spektrum mit dem erwähnten Gitter zu beobachten, weil ich erkannt hatte, daß die größere Dispersion in diesem Falle nicht störe, und mir sodann auch nicht die Vorteile, welche das Gitter vor dem Prisma hat, entgehen lassen wollte.

Man hält das Gitter zu Messungen in der Absorptionsspektralanalyse hauptsächlich deshalb für ungeeignet, weil die Streifen bei größerer Dispersion zu breit und nicht genügend scharf erscheinen, um sich genau messen zu lassen. Allein ich glaube, daß man dies nicht zu sehr verallgemeinern darf, da wohl sehr häufig Absorptionsstreifen ihrer Natur nach so scharf sind, daß eine größere Dispersion das Maximum der Dunkelheit viel sicherer und namentlich genauer zu messen gestattet, besonders wenn man die Streifen photometrisch untersucht. Da nun die Beobachtung des normalen Spektrums entschieden viele Vorzüge hat vor derjenigen des nach dem roten Ende zusammengedrückten Prismenspektrums [2]), so wäre vielleicht zu empfehlen, mehr als es seither geschehen ist, das Gitter in der Absorptionsspektralanalyse zu verwenden zu suchen. Zweck und Natur der einzelnen Beobachtungen müssen hier in jedem Falle bestimmend sein und eine allgemeine Regel, wie die von H. Vogel gegebene, kann meiner Ansicht nach nicht aufgestellt werden.

[1]) l. c. p. 422.

[2]) Kayser: Spektroskopie I. p. 448.

Berechnung der Wellenlängen. Bei den Beobachtungen stand das Okularrohr fest und es wurde nur das Gitter gedreht. Die Einstellung auf das Dunkelheitsmaximum erfolgte abwechselnd von beiden Rändern des Streifens aus, mit dem parallel zum Spaltbild stehenden Teile des Fadenkreuzes. Aus zehn für solche Einstellungen abgelesenen Werten der Ablenkungswinkel wurde das Mittel genommen, und dann die Wellenlängen berechnet nach der Formel $\lambda = 2\,m\,c \cos\left(i + \frac{\delta}{2}\right) \sin\frac{\delta}{2}$, wo λ die Wellenlänge, m die Ordnung des Spektrums, c die Gitterkonstante, i der Einfalls- und δ der Ablenkungswinkel ist. Da stets im ersten Seitenspektrum beobachtet wurde, so ist $m = 1$ und weil $\cos\left(i + \frac{\delta}{2}\right) = \text{Const.}$, so erhalten wir $\lambda = 2\,e \sin\frac{\delta}{2}$, wo jetzt $e = c \cos\left(i + \frac{\delta}{2}\right)$. Um e zu berechnen, wurden Linien mit bekannter Wellenlänge gemessen und zwar drei H-Linien, zwei von Li, die beiden D-Linien, drei Cu- und zwei Hg-Linien. Die Dispersion des Gitters war bei den D-Linien derart, daß die Einstellung auf beide einen Unterschied in der Ablesung von 48 Sekunden ergab.

Lichtquelle und Absorptionsgefäß. Als Lichtquelle diente ein Auerbrenner, der in einem Kasten eingeschlossen war, und dessen durch ein rundes Loch dringende Strahlen von einer Linse auf den Spalt des Spektrometers geworfen wurden. Als Absorptionsgefäß benutzte ich einen aus planparallelen Glasplatten bestehenden Trog von etwa 12 mm lichter Weite, zu den späteren spektrophotometrischen Versuchen verwendete ich einen solchen von etwa 5 mm Weite. Derselbe war kleiner und konnte bequem vor die eine Hälfte des Spaltes gebracht werden. Das Absorptionsgefäß wurde zwischen Lichtquelle und Spalt eingeschaltet, und zwar so, daß es auf einem Tischchen dicht vor demselben stand.

Versuchsanordnung. Im allgemeinen schloß ich mich bei meinen Versuchen möglichst an Formánek an. Die Alkannawurzel wurde mit 95-prozentigem Aethylalkohol übergossen und so der in derselben enthaltene Farbstoff ausgezogen. Die Lösung wurde abfiltriert und auf dieselbe Weise vor jeder Untersuchung neu gewonnen. Nach Zusatz von Ammoniak geht die rote Farbe der Alkannatinktur in blau über; ich verwendete Ammoniak vom spezifischen Gewichte 0,947; derselbe wurde mit fünf Teilen Wasser verdünnt. Ich benutzte nur Chloride zu den Reaktionen.

Zunächst wurden die Streifen der Alkannatinktur gemessen und dann der nach Zusatz von Ammoniak blau gewordenen Lösung. Hierauf schritt ich zur Untersuchung der Farblacke. Die Chloridsalze wurden in Wasser gelöst und etwa zwei Tropfen dieser neutralen Lösung der Alkannatinktur zugesetzt. Da in der Regel keine Reaktion eintrat, wurden nach Formáneks Angabe Spuren von verdünntem Ammoniak beigegeben, wodurch sich die bis dahin rote Farbe der Flüssigkeit in blau verwandelte. Nach kräftigem Umrühren mittels Glasstab wurde sodann die Lösung in dem oben beschriebenen Glastrog vor dem Spalt des Spektrometers gebracht. Die Flüssigkeit wurde so verdünnt, daß die Streifen von einander getrennt und mittelstark erschienen; oft mußte zunächst der schwächste Streifen gemessen werden und dann erst nach weiterer Verdünnung die stärkeren, da, wenn man sofort so weit verdünnte, daß die letzteren von einander getrennt waren, der erstere nicht mehr zu erkennen oder doch nicht mehr zu messen war. In letzterem Falle konnte man ihn meistens doch noch bei Bewegung des Spektrums wahrnehmen. So wurden dann die Dunkelheitsmaxima der Streifen der mit den Elementen der beiden ersten Gruppen des Mendelejeff'schen Systems erhaltenen Farblacke gemessen. Bemerkt sei noch, daß wie überhaupt in der Absorptionsspektralanalyse, stets nur mit ganz geringen Quantitäten, meist nur mit Tropfen gearbeitet wurde, und ich den Glastrog nach jeder Untersuchung sorgfältig

ausspülte, damit nicht etwa Spuren eines anderen Elementes den Absorptionsstreifen eine andere Lage gaben, als sie für die augenblicklich zu untersuchende Substanz charakteristisch war.

Inkonstanz im Absorptionsspektrum der Farblacke. Das Spektrum dieser Farblacke ist vielfach nicht konstant, sondern die Streifen verschieben sich. Etwa eine halbe Stunde lang ist diese Verschiebung sehr leicht wahrzunehmen, indem man etwa drei oder viermal vielleicht in Zeitabständen von zehn Minuten das Fadenkreuz auf das Maximum des Hauptstreifens einstellt; man wird so bemerken, daß sich dasselbe bei manchen Farblacken erheblich nach dem roten Ende des Spektrums zu verschiebt. Deshalb muß man, bevor man zur Messung der Streifen übergeht, einige Zeit warten, da anscheinend die Reaktion sich nur allmählich vollzieht. Eine Zeitlang scheint sodann Konstanz im Spektrum zu herrschen, bis die Streifen schließlich schwächer werden und langsam ganz verschwinden; damit ändert sich auch die Farbe der Lösung. Ich habe das Spektrum der Lacke meist öfters gemessen und die Reaktion bis zum Verschwinden der Streifen verfolgt und werde die betreffenden Beobachtungen beim Besprechen der einzelnen Elemente erwähnen.

Außer durch diese Inkonstanz kann man bei Beobachtung des Absorptionsspektrums noch sehr leicht dadurch getäuscht werden, daß die Reaktion oft nicht vollständig eintritt, und so noch der eine oder andere Streifen der reinen Alkannatinktur, wenn auch etwas verschoben, sichtbar bleibt. Der Grund hierfür ist in der Regel darin zu suchen, daß entweder die zugesetzte Menge Ammoniak allzu gering war, oder die Lösung nicht gehörig umgerührt wurde.

Schließlich muß ich hier noch eine Beobachtung erwähnen, die Formánek bei K z. B. und ich bei Na machte, daß nämlich das Spektrum bei einigen Elementen auch von der Konzentration der zugesetzten Lösung abzuhängen scheint,

indem die Streifen, wenn der Zusatz nur Spuren des betreffenden Elementes enthält, etwas nach dem violetten Ende des Spektrums zu verschoben sind.

Beschreibung der Absorptionsspektra. Reine Alkannatinktur. Der alkoholische Auszug der Alkannawurzel zeigt vier Absorptionsstreifen, wovon der zweite allerdings äußerst schwach ist und gut nur bei Bewegung des Spektrums wahrgenommen wird. Der dritte, ich rechne von rot nach violett, hat die größte Intensität. Die Wellenlängen für das Dunkelheitsmaximum der Streifen sind in A E angegeben und da Formánek etwas größere Werte gefunden hat, so seien beide Beobachtungen hier gegenüber gestellt, und die Unterschiede meiner Zahlen gegen die Formáneks berechnet.

Streifen	Formánek	Eigene Beobachtung	Unterschied in A E
I	5640	5637	— 3
II	5451	5443	— 8
III	5240	5227	— 13
IV	4885	4872	— 13

Die Abweichungen sind in Anbetracht der Natur der Beobachtungen nicht erheblich; Formánek giebt an, daß bereits daraus, daß er die Wellenlängen nur nach einer auf Wellenlängen geaichten Skala bestimmen konnte, ein möglicher Fehler von 2 — 5 A E folge. Der mittlere Fehler in meinen Einstellungen betrug etwa 20 Sekunden, vielfach auch weniger, also im Resultat ungefähr 2,5 A E, abgesehen von einem kleinen Fehler, der durch die Bestimmung von e in die Rechnung kommt.

Alkannatinktur mit Ammoniak versetzt. Die durch Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak blau gewordene Lösung zeigte nur noch zwei Streifen mit dem Dunkelheitsmaximum auf 6439 und 5953; Formánek giebt 6428 und 5948 an. Nach längerem Stehen wird die Lösung violett und die Absorptionsstreifen verschwinden. Auch nach erneutem Zusatz von Ammoniak kommen dieselben nicht mehr zum Vorschein, und die Flüssigkeit blieb violett.

Erste Gruppe A. Bei allen Elementen der ersten Gruppe A des Mendelejeff'schen Systems trat die charakteristische Reaktion erst nach Zusatz von Ammoniak ein. Im Spektrum beobachtete ich bei diesen fünf Elementen nur zwei Streifen und zwar einen stärkeren im roten und einen schwächeren im gelben Teile. Formánek giebt für Lithium drei Streifen an, von denen er jedoch den dritten als sehr schwach bezeichnet. Mir gelang es nicht ihn zu sehen, trotzdem ich die verschiedensten Konzentrationen versuchte und das Spektrum bewegte, sei es nun, daß ich nicht die richtige Verdünnung fand, oder daß dieser Streifen ein Ueberbleibsel des Alkannaspektrums war. Nach kürzerem oder längerem Stehen wurden die Lösungen violett, das Spektrum änderte sich langsam, und schließlich waren die Streifen verschwunden, am raschesten geschah das bei Rubidium und Cäsium. Endlich sei noch bemerkt, daß die Streifen bei der ersten Gruppe im Gegensatz zu den meisten der zweiten Gruppe, wenig scharf waren; besonders war der zweite im Gelb gelegene bei manchen Elementen sehr verschwommen. Die Dunkelheitsmaxima sind:

	Streifen I.	Streifen II.
Li	6234	5782
Na	6337	5836
K	6413	5904
Rb	6428	5925
Cs	6437	5936

Erste Gruppe B. Von den Elementen der ersten Gruppe B gelang es mir nur mit Kupfer ein charakteristisches Spektrum zu erhalten. Ich versuchte sowohl NO_3Ag als auch FlAg und in Ammoniak gelöstes AgCl. Bei Zusatz der beiden ersten Lösungen zeigte Farbe und Spektrum der Alkannatinktur keine Veränderung, bei letzterer entstand das dem Ammoniak eigenthümliche Spektrum, Silber reagierte also nicht. Ebenso blieb ein Zusatz von Goldchlorid

ohne Wirkung. Kommt $CuCl_2$ zur Alkannatinktur, so wird die Flüssigkeit blau-violett, fluoresciert sehr stark und zeigt ohne den bisher angewandten Ammoniakzusatz ein sehr ausgeprägtes charakteristisches Absorptionsspektrum mit drei Streifen, deren Maxima bei 5956, 5517 und 5116 gemessen wurden. Die Kupferchloridlösung war sehr verdünnt, und der Zusatz äußerst gering. Nach eintägigem Stehen waren Farbe, Fluorescenz und Spektrum der Lösung noch unverändert, ja die Streifen waren eher stärker als schwächer geworden.

Elemente der zweiten Gruppe A. Bei den Elementen der zweiten Gruppe A beobachtete ich drei Streifen, von denen der am weitesten nach Rot hin gelegene der stärkste, der mittlere weniger scharf und der im Grün gelegene oft ziemlich schwach war.

$BeCl_2$. Nach Zusatz von Berylliumchloridlösung wird die Alkannatinktur rot-violett, fluoresciert sehr stark und zeigt ein charakteristisches Absorptionsspektrum; es wurde deshalb in diesem Falle kein Ammoniak zugesetzt. Die zugefügte $BeCl_2$-Lösung war mäßig konzentriert und die Maxima der sehr stark und nur nach ziemlicher Verdünnung getrennt erscheinenden Streifen wurde gemessen bei 5822, 5387 und 5006. Nach Formánek ist das Spektrum sehr abhängig von der Konzentration der zugesetzten $BeCl_2$-Lösung. Eine weitere Merkwürdigkeit zeigt das Spektrum nach längerem Stehen. Während sich sonst die Streifen alle in einer Richtung, nämlich nach rot hin verschoben, rückten dieselben bei Be gegeneinander. Der erste ein wenig gegen das violette Ende hin, der zweite nach der andern Richtung; sein Maximum wurde nach zweitägigem Stehen mehrmals bei 5435 gemessen.

$MgCl_2$. Setzt man eine Lösung von $MgCl_2$ zur Alkannatinktur, so tritt die charakteristische Reaktion nur unvollständig ein. Die Flüssigkeit wird rot-violett und im Spektrum zeigt sich neben den Streifen des Alkannins ein

ganz schwacher bei 6133. Durch Spuren von Ammoniak geht die Farbe in blau über, die Lösung fluoresciert stark rot und zeigt drei sehr kräftige Absorptionsstreifen, deren Maxima ich bei 6074, 5617 und 5213 bestimmte. Als ich die Lösung nach eintägigem Stehen beobachtete, waren Farbe, Fluorescenz und Spektrum unverändert.

$CaCl_2$. Nach Zusatz von verdünnter $CaCl_2$-Lösung ändert sich die Alkannatinktur nicht, nimmt man jedoch eine konzentrierte Lösung, so wird die Flüssigkeit violett und zeigt neben dem Spektrum des Farbstoffes einen verwaschenen Streifen mit dem Maximum bei 6215. Durch einen Tropfen Ammoniak wird die Lösung blau, fluoresciert schwach und zeigt die drei Streifen bei 6160, 5692 und 5278. Schon nach zwei Stunden waren die Streifen schwach und sehr stark nach Rot hin verschoben; das Maximum der beiden ersten Streifen wurde nach dieser Zeit gemessen bei 6231 und 5784. Nach zwei Tagen machte ich dieselbe Beobachtung. In einer weniger verdünnten Lösung waren die Streifen nach längerem Stehen ziemlich stark geblieben und nicht so weit nach rot verschoben, die Maxima fand ich bei 6225 und 5751. Nach abermaligem Ammoniakzusatz wurden auch bei der verdünntern Lösung die Streifen wieder sehr stark und rückten in ihre erste Lage.

$SrCl_2$. Strontiumchlorid bewirkte auch in starker Konzentration der Alkannatinktur zugesetzt keine Veränderung. Es bedarf auch etwas mehr Ammoniak als sonst, um die blaue Färbung und das charakteristische Spektrum hervorzurufen. Die Maxima der Streifen wurden bei 6236, 5764 und 5365 gemessen. Schon nach zwei Stunden waren dieselben verschwunden und ich bemerkte wieder das Spektrum des Farbstoffes; dieselbe Erscheinung beobachtete ich auch nach zwei Tagen. Nach Zusatz von viel Ammoniak kehrten die Streifen schwach zurück und blieben gegen ihre erste Lage etwas nach Rot verschoben.

$BaCl_2$. Durch Zusatz von $BaCl_2$ wird Farbe und Spektrum der Alkannatinktur nicht verändert; Ammoniak

macht die Lösung blau und im Spektrum zeigen sich drei verwaschene Streifen mit dem Maximum der Dunkelheit bei 6304, 2829 und 5421. Nach zwei Stunden sind die Streifen sehr schwach und nach Rot verschoben; Maxima der beiden ersten bei 6331 und 5851. Nach einem Tage war die Lösung rot geworden und zeigte nur das Spektrum des Farbstoffes. Durch abermaligen Ammoniakzusatz wurde sie wieder blau und die Streifen erschienen in ihrer ersten Lage.

Zweite Gruppe B. Bei den Elementen Zn, Cd, Hg konnte nur teilweise ein charakteristisches Spektrum beobachtet werden. Durch Zusatz von drei Tropfen einer konzentrierten $ZnCl_2$-Lösung wurde die Alkannatinktur rotviolett und neben dem Spektrum des Farbstoffes beobachtete ich einen ziemlich starken Streifen mit dem Lichtminimum bei 6072. Durch Ammoniak wurde die Farbe blau und im Spektrum traten drei Streifen hervor, von denen der erste zwar sehr stark, der dritte jedoch sehr schwach war. Ihre Dunkelheitsmaxima wurden gemessen bei 6069, 5610 und 5214. Allmählich schied sich ein weißer Niederschlag aus, der die Lösung trübte, nach eintägigem Stehen war derselbe abgesetzt und die Farbe rotviolett; im Spektrum zeigte sich neben dem Streifen der Alkannatinktur der zuerst vor dem Ammoniakzusatz beobachtete.

$CdCl_2$ verändert Farbe und Spektrum des Alkannins nicht; nach Zusatz von Ammoniak scheidet sich ein weißer Niederschlag aus und das ganze Spektrum wird ausgelöscht. Nach starker Verdünnung beobachtete ich drei sehr schwache und verwaschene Streifen, deren Maximum ich bei 6152, 5674 und 5234 feststellte.

$HgCl_2$ bringt ebenfalls keine Veränderung hervor, selbst in der durch Ammoniakzusatz getrübten Lösung sind außer den Streifen des Alkannins keine neuen zu beobachten. Ich machte bei Zn, Cd und Hg den Versuch, die Lösung nach dem Zusatz von Ammoniak zu kochen und abzufiltrieren.

Dadurch erhielt ich eine nicht durch Niederschläge getrübte Flüssigkeit, die außer den Streifen des Alkannins einen solchen im Rot zeigte und zwar wurde das Dunkelheitsmaximum desselben gemessen bei Zn auf 6081, bei Cd 6146 und bei Hg auf 6207.

Photometrische Untersuchungen. Nachdem ich so die Reaktionen mit dem Spektrometer verfolgt hatte, ging ich dazu über, die Spektra der Elemente der zweiten Gruppe A photometrisch zu untersuchen, einerseits um einen Ueberblick über die Genauigkeit zu erhalten, die ich bisher mit meinen Beobachtungen erreicht hatte, andererseits, um die photometrische Methode, das Dunkelheitsmaximum eines Absorptionsstreifens zu bestimmen, kennen zu lernen.

Apparat. Zur Verfügung stand mir ein Glan'sches Photometer mit festgeschraubtem Prisma von Schmidt und Haensch und zwar dasselbe Exemplar, welches Ketteler [1]) und Pulfrich [2]) zu ihren Untersuchungen verwandt hatten. Den von beiden Forschern bei $+ 0^0\ 16'$ angegebenen wirklichen Nullpunkt der Winkelteilung fand ich nach mehreren auf dieselbe Weise angestellten Versuchen bei $+ 49^0\ 14'$ Die Winkelteilung schien also abgenommen gewesen zu sein und war wohl in veränderter Lage aufgeschraubt worden. Für den eben daselbst angegebenen Winkel $\alpha_1 = 45^0$ fand ich als Mittel aus vielen Beobachtungen $45^0\ 12'$. Die Wellenlängen bestimmte ich auf dieselbe Weise wie Ketteler und Pulfrich.

Da ich bereits früher photometrisch gearbeitet hatte und meine Beobachtungen ja auch in einem ziemlich begrenzten Theile des Spektrums anstellte, gelangte ich bald in der Einstellung auf Lichtgleichheit in beiden Spektren zu einer Genauigkeit von etwa 8 Minuten. Die Verschiebung

[1]) Wied. Ann. 12. p. 481.

[2]) Wied. Ann. 14. p. 177. Ketteler und Pulfrich. Wied. Ann. 15. p. 337.

der Skala [1]) bei Drehung des Nikols, die Ketteler und Pulfrich eingehender studiert haben, ließ ich außer acht, da der hierdurch entstehende Fehler innerhalb der Beobachtungsfehlergrenze lag. Der Apparat wurde jedesmal nach der Natriumlinie justiert, sodaß für diese Skala und Spektrum deutlich erschienen und keine Parallaxe zeigten. Dann war die Berührung der beiden Spektren in dem von mir beobachteten Spektralbezirk hinlänglich scharf, und ich konnte Verschiebungen des Kollimatorspaltes und das damit hervortretende Undeutlichwerden der Skala vermeiden.

Lichtquelle. Als Lichtquelle diente wieder die im Kasten befindliche Auerlampe, welche mit dem Spalt auf gleicher Höhe in einer Entfernung von 1,30 m aufgestellt war. Eine Linse warf die Lichtstrahlen auf den Spalt und aufgestellte Schirme hielten alles andere Licht von Apparat und Beobachter fern. Die Ablesungen wurden mit einer kleinen elektrischen Glühlampe gemacht, womit ich auch die Skala beleuchtete, um das Beobachtungsrohr weiter zu schieben; so daß also während der Beobachtung vollständige Dunkelheit herrschte.

Versuchsanordnung. Vor jeder Untersuchung wurde die Einstellung des Apparates für die Natriumlinie revidiert, sodann wurde die Lampe angezündet, und die Beobachtung erst begonnen, nachdem dieselbe etwa 1/4 Stunde brannte. Nach dieser Zeit wurde das Absorptionsgefäß auf das auch hier angebrachte Tischchen dicht vor den Spalt gesetzt und das Spektrum bis auf einen Skalenteil abgeblendet. Zunächst photometrierte ich das Spektrum durch bis zum dritten schwachen Streifen, den ich nicht in den Bereich meiner Untersuchungen zog, und dann wurden die beiden Streifen für sich beobachtet. Die Extinktionsindices wurden nicht berechnet; die Ablesung der Drehung gab mir an, zwischen welchen Skalenteilen das Dunkelheitsmaximum lag.

---

[1]) Wied. Ann. 15. p. 345. und F. Stenger: Bot. Ztg. 1887. p. 126.

Als Mittel aus etwa fünf solcher Beobachtungen für jedes Element fand ich die Wellenlängen der Lichtminina wie folgt:

	Streifen I.	U	Streifen II.	U
Be	5821	— 1	5377	— 10
Mg	6060	— 14	5616	— 1
Ca	6148	— 12	5668	— 24
Sr	6219	— 17	5742	— 22
Ba	6282	— 22	5795	— 34

Die Tabelle giebt unter „U" die Abweichung dieser Zahlen in A E gegen die mit dem Spektrometer für den betreffenden Streifen erhaltenen Werte an.

Photometrische Untersuchungen mittels Gitter. Da die so photometrisch mittels Prisma erhaltenen Werte alle kleiner waren, als die mittels Gitter an dem Spektrometer gemessenen und teilweise erheblich von ihnen abweichen, mit den mittels Prisma gewonnenen Werten Formáneks jedoch besser übereinstimmten, beschloß ich, die Streifen nochmals photometrisch zu untersuchen, jetzt jedoch das Spektrum durch ein Gitter zu entwerfen.

Das auf dem Glan'schen Apparat befindliche Prisma wurde abgeschraubt und ein von Herrn Prof. Kayser gütigst zur Verfügung gestelltes, durchsichtiges Celluloidgitter auf dem Tisch des Apparates befestigt. Dasselbe trug den Vermerk: Thorp's Transparent Replica of Rowland's Meta Diffraktion. Grating: 14518 lines to the inch. Die Skala mußte abgeschraubt werden und wurde mittels Stativ festgehalten. Dieselbe wurde durch die Wasserstoff-Lithium- und Natriumlinien geaicht, und da die hierdurch erhaltene Kurve eine gerade Linie ist, so konnten die Wellenlängen ziemlich genau abgelesen werden.

Das Licht war jetzt im Vergleich zu den früheren Beobachtungen mit Prisma sehr schwach, jedoch im ersten Seitenspektrum für meine Versuche noch reichlich stark genug. Den Spalt mußte ich teilweise, besonders bei Sr und Ba auf etwa 0,3 bis 0,5 mm verbreitern; dadurch ent-

stand eine Fehlerquelle, die ich an der Natriumlinie beobachtete. Bei engem Spalt fielen die beiden D-Linien mit zwei nebeneinander liegenden Skalenstrichen zusammen z. B. D_1 auf 170 und D_2 auf 169. Wurde der Spalt weiter geöffnet, so verbreiterte sich die D-Linie nur nach einer Seite, nämlich nach dem roten Ende des Spektrums hin; sie erstreckte sich bei den Beobachtungen der Absorptionsstreifen etwa von Teilstrich 172 oder 171 bis 169, so daß also jetzt die Mitte nicht mehr auf 169,5, sondern auf 170 lag, und mithin die Wellenlängen der Dunkelheitsmaxima alle nach dem roten Ende verschoben, also zu groß gemessen wurden. Außer diesem und den Beobachtungsfehlern war wieder eine weitere Fehlerquelle die Verschiebung des Spektrums gegen die Skala bei Drehung des Nikols, welche bei den D-Linien genau einen Skalenteil nach dem roten Ende hin betrug. Die gefundenen Resultate sind demnach etwa sechs A E zu groß, was in Rechnung gezogen wurde.

Ich blendete bei dem Photometrieren die beiden Spektra wieder bis auf einen Skalenteil ab und untersuchte die dunklern Stellen der Streifen mehrmals noch besonders für sich, um die Lage des Maximums der Dunkelheit aus diesen Beobachtungen möglichst genau berechnen zu können. So fand ich folgende Werte:

	Streifen I.	Streifen II.
Be	5818	5382
Mg	6067	5616
Ca	6159	5676
Sr	6219	5752
Ba	6287	5798

In den beiden folgenden Tabellen will ich eine Uebersicht über die gewonnenen Resultate geben, um daran eine Besprechung einiger etwa obwaltender Gesetzmäßigkeiten zu knüpfen. Dabei habe ich für die beiden ersten Streifen der zweiten Gruppe A das arithmetische Mittel aus den durch

die drei verschiedenen Beoachtungen, Spektrometer, Photometer mit Prisma und mit Gitter erhaltenen Werte genommen.

I. Gruppe A.

	Streifen I.	Streifen II.	Atomgew.
Li	6234	5782	7
Na	6337	5836	23
K	6413	5904	39
Rb	6428	5925	85
Cs	6437	5936	133

II. Gruppe A.

	Streifen I.	Streifen II.	Streifen III.	Atomgew.
Be	5820	5382	5006	9
Mg	6067	5616	5213	24
Ca	6156	5679	5278	40
Sr	6225	5753	5365	87
Ba	6291	5807	5421	137

Die Tabellen zeigen, daß die Verschiebung der Streifen in einem gewissen periodischen Verhältnisse zum Atomgewicht steht, anscheinend demselben umgekehrt proportional ist. Eine Gesetzmäßigkeit in dieser Hinsicht aufzustellen, ist mir nicht gelungen, obwohl die graphische Darstellung der angegebenen Verschiebung, Atomgewicht als Abscissen und Wellenlängen oder Schwingungszahlen der Dunkelheitsmaxima als Ordinaten aufgetragen, dies erwarten ließ. Die erhaltenen Kurven bestehen aus zwei bei den durch das Atomgewicht 39 bezw. 40 charakterisierten Punkten sich schneidenden Geraden, sodaß also eine nähere Verwandtschaft zwischen Li und Na einerseits und K, Rb und Cs andererseits in der ersten Gruppe und Be, Mg bezw. Ca, Sr, Ba in der zweiten Gruppe statthätte, was vom chemischen Standpunkte aus durchaus gerechtfertigt erscheint.

Innerhalb derselben Gruppe rücken die Streifen mit wachsendem Atomgewicht gegen das rote Ende des Spektrums hin, während die zweite Gruppe gegen die erste nach violett hin verschoben ist, eine Thatsache, die Kayser und Runge auch

für die Serien der Emissionsspektra dieser beiden Gruppen nachgewiesen haben. Ob dasselbe Gesetz in dem einen Falle die Linienserien und im andern die Absorptionsstreifen nach Rot hin verschiebt, konnte ich nicht feststellen. Trägt man die für die Kayser'sche Konstante A der ersten Nebenserien angegebenen Zahlen als Abscissen und die Schwingungszahlen der Dunkelheitsmaxima der betreffenden Elemente als Ordinaten auf, so scheinen beide Zahlen in linearem Zusammenhang zu stehen, sodaß etwa die Gleichung $y = A + Bx$ gelte, wo mit x die Schwingungszahlen der Dunkelheitsmaxima und mit y die Kayser'schen Zahlen bezeichnet seien und demnach in beiden Fällen dasselbe Gesetz die Verschiebung nach Rot hin hervorbrächte. Die Konstanten A und B wurden mit Wahrscheinlichkeitsrechnung erhalten, allein die Rechnung ergab einen Fehler von 4%, also bedeutend mehr als der Beobachtungsfehler sein kann.

In anderer Richtung angestellte Erwägungen führten mich zu günstigeren Resultaten. Die Kurven, welche ich mit den Atomgewichten als Abscissen und den Wellenlängen der Dunkelheitsmaxima als Ordinaten erhielt, ließen mich Parallelität innerhalb der einzelnen Gruppen vermuten, was auch der ähnliche Molekelbau erwarten läßt. Dies wäre der Fall, wenn die Wellenlängen der einzelnen Streifen für alle Elemente derselben Gruppe in einem konstanten Verhältnis zu einander ständen, sodaß also Li I : Li II = Na I : Na II = K I : K II = etc. = Const. Nachfolgende Tabelle giebt die entsprechenden Zahlen an, welche dieser Forderung gerecht würden. Gleichzeitig sind die Differenzen gegen obige Aufstellung in A E unter D angegeben.

I. Gruppe.

	Streifen I.	Streifen II.	D
Li	6234	5751	— 31
Na	6337	5846	+ 10
K	6413	5916	+ 12
Rb	6428	5930	+ 5
Cs	6437	5938	+ 2

II. Gruppe.

	I.	D	II.	D	III.	D
Be	5822	+ 2	5380	— 2	4999	— 7
Mg	6072	+ 5	5611	— 5	5213	0
Ca	6151	+ 5	5684	+ 5	5281	+ 3
Sr	6225	0	5753	0	5345	— 20
Ba	6288	— 3	5810	+ 3	5398	— 23

Die Differenzen liegen also nahezu alle innerhalb der Beobachtungsfehlergrenze. Für den zweiten Streifen des Lithiums giebt Formáneck die Zahl 5757, für den des Kalium 5910 an und für die dritten Streifen von Strontium und Baryum findet er 5339 bezw. 5395. Formánecks Zahlen würden demnach in diesen Fällen besser in die von mir angegebene Aufstellung passen als die meinigen. Für Lithium weichen, wie bereits oben besprochen ist, unsere Beobachtungen überhaupt ziemlich weit, namentlich schon hinsichtlich der Anzahl der beobachteten Streifen, von einander ab, ein Umstand, der sich vielleicht auch auf Spuren von Verunreinigungen des benutzten Präparates im einen oder andern Falle zurückführen ließe. Was die dritten Streifen des Sr und Ba anbelangt, so habe ich bereits gesagt, daß in diesen Fällen meine Beobachtungsfehler infolge der Undeutlichkeit der Streifen wohl am größten waren. Auf Grund dieser Erwägungen könnte man geneigt sein, die erwähnte, dem ähnlichen Molekelbau der Elemente einer Gruppe entsprechende Parallelität als thatsächlich anzunehmen, obwohl erst umfangreichere auch mit andern Farbstoffen angestellte Versuche, wie in diesem so auch in den andern im letzten Teile besprochenen Punkten Gewißheit und wohl auch weitere Gesetzmäßigkeit zeigen könnten.

Thesen.

1. Elektrische Konvektionsströme bringen eine magnetische Wirkung hervor.
2. Die Unsichtbarkeit des ultravioletten Spektralbezirkes wird nicht durch die Unempfindlichkeit der Netzhaut für diese Strahlen bedingt.
3. Die Methode der rotierenden Spiegel (Foucault) zur Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit ist ebenso zuverlässig wie die Zahnradmethode (Fizeau).
4. Das Glan'sche Photometer verdient in mancher Hinsicht den Vorzug vor dem Vierordt'schen.



Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Georg Laubenthal, katholischer Konfession, am 7. Juli 1876 zu Treis a. d. Mosel als Sohn der Eheleute Lehrer Heinrich Laubenthal und Gertrud geb. Fobes.

Nach Besuch der Elementarschule meines Heimatortes bezog ich Ostern 1888 das Kaiserin-Augusta-Gymnasium in Coblenz und im darauffolgenden Jahre das Friedrich-Wilhelm-Gymnasium zu Trier. Dort erhielt ich Ostern 1897 das Reifezeugnis und widmete mich dann dem Studium der Mathematik und Naturwissenschaften an den Universitäten Würzburg, München und Bonn.

Von April 1897 bis April 1898 genügte ich meiner Militärpflicht beim 9. Königl. Bayer. Inf.-Rgt. zu Würzburg.

Folgende Herren Professoren und Dozenten sind meine Lehrer gewesen:

Anding, Anschütz, Bender, Ehrenburg, Erdmann, Hagenbach, Heffter, Jäger, Kayser, Kortum, Külpe, Laspeyres, Lindemann, Lipschitz, v. Lommel, Muthmann, Neuhäuser, Prym, Rimbach, Schlüter, Selling, Voß.

Ihnen allen schulde ich Dank.

Eine ehrende Pflicht ist es für mich, auch an dieser Stelle meinen besonderen Dank Herrn Professor Dr. H. Kayser abzustatten, der mir bei meinen Arbeiten im hiesigen physikalischen Institut stets in wohlwollendster Weise zur Seite stand.



